



THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :  
Masaru OKAMOTO et al. :  
Serial No. 10/791,151 : **MAIL STOP: PATENT APPLICATION**  
Filed March 11, 2004 : Attorney Docket No. 2004\_0343A  
GASKET RUBBER PRODUCT

---

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-064308, filed March 11, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Masaru OKAMOTO et al.

By Warren Cheek  
Warren M. Cheek, Jr.  
Registration No. 33,367  
for  
Matthew M. Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/da  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
July 30, 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年  3月 11日  
Date of Application:

出願番号      特願 2003-064308  
Application Number:

[ST. 10/C] :      [JP 2003-064308]

出願人      内山工業株式会社  
Applicant(s):

REST AVAILABLE COPY

2004年  3月 29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫

【書類名】 特許願

【整理番号】 P001603

【あて先】 特許庁長官 太田信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 83/08

C08K 03/36

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県赤磐郡赤坂町大苅田 1106-11 内山工業株式

会社 内

【氏名】 岡本 勝

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県赤磐郡赤坂町大苅田 1106-11 内山工業株式

会社 内

【氏名】 難波 隆

【特許出願人】

【識別番号】 000225359

【氏名又は名称】 内山工業株式会社

【代表者】 内山 幸三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001317

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスケット用ゴム部材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記平均組成式 (化 1)

【化 1】

$R_1^a R_2^b R_3^c SiO_{(4-a-b-c)/2}$

(式中、 $R^1$ はトリフロロプロピル基、 $R^2$ は炭素数2～8の非置換または置換の一価脂肪族不飽和炭化水素基、 $R^3$ は炭素数1～8の非置換の一価脂肪族飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を示し、 $a, b, c$ は $0.96 \leq a \leq 1.01, 0.002 \leq b \leq 0.02, 0.96 \leq c \leq 1.06, 1.98 \leq a+b+c \leq 2.02$ を満足する正数である。)

で示されるオルガノポリシロキサン 100重量部

(B) シリカ系充填剤 5～100重量部

(C) 硬化触媒 触媒量

を含有するフロロシリコーンゴム組成物の硬化物からなるゴム部材であって、該ゴム部材はナイロン等の樹脂と接触して使用されることを特徴とするガスケット用ゴム部材。

【請求項 2】 上記フロロシリコーンゴム組成物の硬化物の150℃で72時間の圧縮永久歪が10%以下で、且つ硬化物が6ナイロン樹脂と接触した時の150℃で72時間の圧縮永久歪が12%以下である請求項1記載のガスケット用ゴム部材。

【請求項 3】 ガスケットが樹脂インテークマニホールド用ガスケットである請求項1または2記載のガスケット用ゴム部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はガスケット用ゴム部材に関し、特に樹脂インテクマニホールド用ガスケット材として6ナイロン等の樹脂と接触して使用される場合に、加熱条件下においても経時で圧縮永久歪を悪化させないフロロシリコーンゴム製ガスケット用ゴム部材に関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

##### 【特許文献1】

特開昭62-174260号公報

### 【0003】

フロロシリコーンゴムは、耐熱性、耐寒性、耐油性、耐燃料油性、圧縮復元性等に優れており、自動車、航空機等の輸送機部品や石油海運機器部品として広く使用されている。

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、特にナイロン等の樹脂に接触して使用される構造を有する樹脂インテクマニホールド用ガスケット材として利用する場合、6ナイロン等の樹脂と接触した状態で加熱条件下において使用された時に、経時で圧縮永久歪みが悪化し、この時の圧縮永久歪みの値は6ナイロン樹脂と接触していない時の圧縮永久歪みの値よりも大きくなる。この時、ゴム硬度を測定すると初期状態よりも低下していることから、フロロシリコーンポリマー主鎖にあるSi-O結合の切断を伴う軟化劣化が起きていると考察される。さらにナイロン樹脂を加熱した場合に発生するアニリン、カプロラクタム、及びこれらに起因する誘導物がフロロシリコーンポリマー主鎖を切断する要因と考えられる。

### 【0005】

上記劣化の低減方法としては、充填剤を大量に添加する方法があるが、この方法では煙霧質シリカ、沈降シリカといった補強性シリカを大量に添加すると、ゴム硬度が実用上限以上に上昇する他、得られるゴム物性の加工性が低下する問題がある。また、石英微粉末、珪藻土といった非補強性シリカを大量に添加すると、そのゴム物性が充分な引張強度、引裂き強度等の機械的強度を有しなくなる。

**【0006】**

また、ナイロン樹脂を加熱した場合に発生するアニリン、カプロラクタム、及びこれらに起因する誘導物を捕捉するための添加剤の使用も考えられるが、本目的に有効と考えられる添加剤は酸性あるいはアルカリ性を有しており、添加することにより逆にフロロシリコーンポリマー主鎖にある Si-O結合の切断を促進させることにもなり実用的ではない。

また、特開2001-182837号にはフロロシリコーンゴムにナイロン被覆した燃料シール用ゴム部品が提案されているが、フロロシリコーンゴムの内容については何ら記載されていない。

**【0007】**

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、圧縮永久歪みの値が低く且つ経時変化が少ない、特に6ナイロン樹脂として接触している場合でも圧縮永久歪みの値が低く且つ経時変化が少ない、樹脂インテークマニホールド用ガスケット材として特に有用なフロロシリコーンゴム製ガスケット用ゴム部材を提供することを目的とする。

**【0008】****【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、下記平均組成式（化1）で示されるオルガノポリシロキサン、シリカ系充填剤、硬化触媒を含有してなるフロロシリコーン組成物を硬化成形したゴム部材が圧縮永久歪の値が低く且つ経時変化が少ない、特に6ナイロン等の樹脂として接触している場合でも圧縮永久歪の値が低く且つ経時変化が少ないと見出し、本発明をなすに至った。

**【0009】**

従って、本発明は

(A) 下記平均組成式（化1）

**【0010】****【化1】**

$R_1^1 R_2^2 R_3^3 SiO_{4-(n+m)/2}$

## 【0011】

(式中、R<sup>1</sup>はトリフロロプロピル基、R<sup>2</sup>は炭素数2～8の非置換または置換の一価脂肪族不飽和炭化水素基、R<sup>3</sup>は炭素数1～8の非置換の一価脂肪族飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を示し、a,b,cは0.96≤a≤1.01、0.002≤b≤0.02、0.96≤c≤1.06、1.98≤a+b+c≤2.02を満足する正数である。)

で示されるオルガノポリシロキサン

100重量部

(B) シリカ系充填剤

5～100重量部

(C) 硬化触媒

触媒量

を含有するフロロシリコーンゴム組成物の硬化物からなるゴム部材であって、該ゴム部材は6ナイロン等の樹脂と接触して使用されるガスケット用ゴム部材を提供する。

## 【0012】

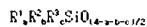
## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは下記平均組成式（化1）

## 【0013】

## 【化1】



## 【0014】

で表されるものである。ここで、R<sup>1</sup>はトリフロロプロピル基である。R<sup>2</sup>は炭素数2～8の非置換または置換の一価脂肪族不飽和炭化水素基であり、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基が挙げられ、好ましくはビニル基である。R<sup>3</sup>は炭素数1～8の非置換の一価脂肪族飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられ、好ましくはメチル基である。a,b,cは正数で、aは0.96～1.01、bは0.002～0.02、cは0.96～1.06で、a+b+cは1.98～2.02を満足する正数である。

## 【0015】

このオルガノポリシロキサンにおいて、aが0.96未満であると耐燃料油性等の特性が不十分となり、1.01を超えると製造が困難になり実用的でない。bが0.0

02～0.02（0.1～1モル%）であることは本発明では特に重要である。R<sup>2</sup>は主鎖の末端にあっても、側鎖にあっても、末端と側鎖の両方にあってもよい。bが0.002(0.1モル%)より小さいと、目的とする圧縮永久歪の特性、すなわち

圧縮永久歪の値が低く且つ経時変化が少ない、が得られず、また、0.02(1モル%)

よりも大きいとゴム硬度が実用以上に上昇したり、脆くなつて引張強度、引裂き強

度等の機械的強度が低下しガスケットとしての性能が低下する。bは好ましくは0.

0025～0.01(0.125～0.5モル%)である。

## 【0016】

また、このオルガノポリシロキサンの粘度は、25℃における粘度が10,000mPa・s以上のものが好ましい。より好ましくは100,000～100,000,000mPa・sである。特に好ましくは3,000,000～20,000,000

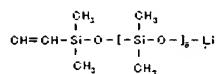
0 mPasであり、生ゴム状である。

### 【0017】

上記一般式で示されるオルガノポリシロキサンは、例えば、特開昭62-174260号公報に記載されているように、式（化2）

### 【0018】

### 【化2】



### 【0019】

で示されるシロキサンオリゴマーを開始剤として、トリ（トリフロロプロピル）トリメチルシクロトリシロキサンの開環重合によって得ることができる。

### 【0020】

(B) 成分のシリカ系充填剤は、機械的強度の優れたシリコーンゴムコンパウンドを得るために必須とされるものであるが、この目的のために比表面積が5 m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは100～400 m<sup>2</sup>/gである。このシリカ系充填剤としては煙霧質シリカ（乾式シリカ）、焼成シリカ、沈殿シリカ（湿式シリカ）が例示される。また、これらの表面をオルガノポリシロキサン、オルガノポリシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等で疎水化処理してもよい。これらのシリカは単独でも2種以上併用してもよい。なお、このシリカ系充填剤の添加量は、(A) 成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対し5重量部未満では十分な補強効果が得られず、100重量部より多くすると加工性が悪くなり、また、得られるシリコーンゴムの物理特性が低下する。好ましくは10～60重量部である。

### 【0021】

本発明で使用するフロロシリコーンゴム組成物には、必要に応じて粉碎石英、珪藻土等の非補強性シリカ、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネ

ルブラック等のカーボンブラック、炭酸カルシウム等の充填剤、着色剤、耐熱向上剤、難燃性向上剤、受酸剤、熱伝導向上剤等の添加剤や離型剤、アルコキシリラン、ジフェニルシランジオール、カーボンファンクショナルシラン、両末端シリノール封鎖低分子シロキサン等の分散剤などを添加してもよい。

#### 【0022】

(C) 成分の硬化触媒は、上記フロロシリコーンゴム組成物成分に添加して常法により加硫硬化させることで硬化物を与えるための成分である。従来公知の硬化触媒例えは有機過酸化物、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金系触媒の組み合わせ等が例示され、好ましくは有機過酸化物である。有機過酸化物としては具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーケンゾエート、オルトメチルベンゾイルパーオキサイド、パラメチルベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、1, 1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキシン等が挙げられる。これらは1種類を単独でも2種類以上を組み合わせて用いてよい。硬化触媒の配合量は、触媒量とすることができるが、上記有機過酸化物の配合量は、(A) 成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1~5重量部とすることが好ましい。

#### 【0023】

本発明で使用するシリコーンゴム組成物は、上記した成分を2本ロール、バンバリーミキサー、ドューミキサー(ニーダー)などのゴム混練り機を用いて均一に混合することにより得ることができる。

#### 【0024】

フロロシリコーンゴム組成物の成形方法に関しては特に制限はなく、圧縮成形、移送成形、射出成形、押出成形、カレンダー成形等の一般のゴム成形法に準じて所望の形状のガスケットに成形することができる。また、硬化条件も適宜調整できるが、この場合、加熱温度は160~250℃、特に170~210℃、時間は2~20分、特に2~5分であることが好ましい。また、必要に応じ、18

0～250℃で1～10時間程度二次加硫してもよい。

### 【0025】

このようにして得られる本発明のガスケット用ゴム部材は、耐燃料油試験（Fuel C中23℃、70時間）における体積変化率が50%以下、好ましくは25%以下であることが望ましい。また、硬化物の150℃で72時間の圧縮永久歪みが、10%以下で、且つ硬化物がナイロン樹脂と接触した時の150℃で72時間の圧縮永久歪みが、12%以下であることが好ましい。

### 【0026】

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

### 【0027】

#### (実施例1)

下記一般式（化3）で示される生ゴム状のオルガノポリシロキサンAを100重量部、乾式シリカA（日本エロジル（株）製、商品名：エロジル200）35重量部、及び分散剤としてジフェニルシランジオール4重量部を加えて均一に混練りし、150℃で4時間熱処理した後、2本ロールでしゃく解、可塑化し、コンパウンドAを得た。上記コンパウンド100重量部に2,5-ジメチル-2,5-ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ヘキサン0.8重量部を2本ロールで混練した。物性測定用に165℃で10分間の加圧成形を行なった後、200℃で4時間ポストキュアし、2mm厚のシートを作成した。また圧縮永久歪測定用に170℃で8分の加圧成形を行なった後、200℃で4時間ポストキュアし、8.1～8.2mm厚の試験片を得た。

### 【0028】

#### (実施例2)

下記一般式（化3）で示される生ゴム状のオルガノポリシロキサンAを100重量部、乾式シリカB（日本エロジル（株）製、商品名：エロジル130）40重量部、及び分散剤としてジフェニルシランジオール5重量部を加えて均一に混練りし、150℃で4時間熱処理した後、2本ロールでしゃく解、可塑化し、コン

パウンドBを得た。物性測定用及び圧縮永久歪測定用試験片の作製は実施例1と同じ。

### 【0029】

(比較例1)

下記一般式(化4)で示される生ゴム状のオルガノポリシロキサンBを100重量部、乾式シリカA(日本エロジル(株)製、商品名：エロジル200)35重量部、及び分散剤としてジフェニルシランジオール4重量部を加えて均一に混練りし、150℃で4時間熱処理した後、2本ロールでしゃく解、可塑化し、コンパウンドCを得た。物性測定用及び圧縮永久歪測定用試験片の作製は実施例1と同じ。

### 【0030】

(比較例2)

下記一般式(化4)で示される生ゴム状のオルガノポリシロキサンBを100重量部、乾式シリカA(日本エロジル(株)製、商品名：エロジル200)45重量部、及び分散剤としてジフェニルシランジオール6重量部を加えて均一に混練りし、150℃で4時間熱処理した後、2本ロールでしゃく解、可塑化し、コンパウンドDを得た。物性測定用及び圧縮永久歪測定用試験片の作製は実施例1と同じ。

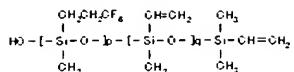
### 【0031】

(比較例3)

下記一般式(化4)で示される生ゴム状のオルガノポリシロキサンBを100重量部、乾式シリカA(日本エロジル(株)製、商品名：エロジル200)35重量部及びアモルファスシリカ((株)龍森製、商品名：イムシルA10)10重量部、及び分散剤としてジフェニルシランジオール5重量部を加えて均一に混練りし、150℃で4時間熱処理した後、2本ロールでしゃく解、可塑化し、コンパウンドEを得た。物性測定用及び圧縮永久歪測定用試験片の作製は実施例1と同じ。

### 【0032】

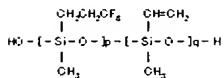
## 【化3】



ここで、p、qは平均重合度3000、ビニル基含有量0.15モル%となる数

## 【0033】

## 【化4】



ここでp、qは平均重合度3000、ビニル基含有量0.075モル%となる数

## 【0034】

各々の試験片を用い、初期物性及び圧縮永久歪の試験を下記方法で行なった。結果を表1に示す。

初期物性：JIS K6249に準じる

圧縮永久歪み：3.2mm厚のナイロン樹脂の上に8.1～8.2mm厚の試験片を乗せ、圧縮率25%になるようにして150℃で72時間の条件で測定した。上記ナイロン樹脂の代わりに同じ3.2mm厚のSUS板を用いて、6ナイロン樹脂を用いた場合と同時に測定した。

## 【0035】

表1の結果より、本発明で使用するフロロシリコーンゴム部材を用いると、圧縮永久歪の値が低く且つ経時変化が少ない、特に6ナイロン樹脂として接触している場合でも圧縮永久歪の値が低く且つ経時変化が少ない、樹脂インテークマニホールド

ールド用ガスケット材として有用なガスケット用ゴム部材を提供できることが確認された。

### 【0036】

【表1】

諸性（曲げ芯）	実験例1	実験例2	比較例1	比較例2	比較例3
TAN/4ラジオイソニア	100	100			
TAN/4ラジオイソニアB			100	100	100
耐式引張A	35		35	45	35
耐式引張B		40			
アモルファス性					10
シリコニラソツギーK	4	5	4	6	5
初期剛性					
強さ (Y'104-7-A)	65	72	69	75	73
引張強さ (MPa)	9.3	9.4	9.2	9.2	8.8
初期伸び (%)	220	190	260	220	260
耐燃性測定 伸長変化率 (%) Fuel C 230°C×2時間	+21	+21	+23	+23	+22
圧縮永久歪み:180°C×23時間 (%)	7	5	10	9	10
圧縮永久歪み (GJ接触) 130°C×23時間 (%)	6.3	4.9	7.7	6.7	10.2
圧縮永久歪み (1中接触) 120°C×23時間 (%)	9.3	7.8	16.6	15.9	19.4

### 【0037】

#### 【発明の効果】

本発明のガスケット用ゴム部材は、6ナイロン樹脂と接触して使用される場合に、加熱条件下において経時で圧縮永久歪を悪化させないため、特にナイロン樹脂に接触して使用される構造を有する樹脂インテークマニホールド用ガスケット材として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 圧縮永久歪の値が低く且つ経時変化が少ない、特に6ナイロン樹脂として接触している場合でも圧縮永久歪の値が低く且つ経時変化が少ない、樹脂インテークマニホールド用ガスケット材として有用なフロロシリコーンゴム製ガスケット用ゴム部材を提供させる。

【解決手段】 (A) 下記平均組成式（化1）

【化1】

$R^1_1 R^1_2 R^1_3 SiO_{4-a-b-c/2}$

(式中、R<sup>1</sup>はトリフロロプロピル基、R<sup>2</sup>は炭素数2～8の非置換または置換の一価脂肪族不飽和炭化水素基、R<sup>3</sup>は炭素数1～8の非置換の一価脂肪族飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基を示し、a,b,cは0.96≤a≤1.01、0.002≤b≤0.02、0.96≤c≤1.06、1.98≤a+b+c≤2.02を満足する正数である。)

で示されるオルガノポリシロキサン 100重量部

(B) シリカ系充填剤 5～100重量部

(C) 硬化触媒 触媒量

を含有するフロロシリコーンゴム組成物の硬化物からなるゴム部材であって、該ゴム部材は6ナイロン等の樹脂と接触して使用されることを特徴とするガスケット用ゴム部材である。

**認定・付与小口青幸良**

特許出願の番号	特願2003-064308
受付番号	50300389486
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 3月12日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 3月11日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-064308

出願人履歴情報

識別番号 [000225359]

1. 変更年月日 1996年 2月 23日

[変更理由] 住所変更

住 所 岡山県岡山市江並 338 番地

氏 名 内山工業株式会社